ZUR FRAGE DER CONSTITUTION

DES

BIMOLEKULAREN PROPYLIDENANILINS

EIN BEITRAG ZUR FRAGE DER EXISTENZ STEREOISOMERER ANILVERBINDUNGEN.

VON DER

K. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU MÜNCHEN

ZUR

ERLANGUNG DER WÜRDE EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(DOKTOR-INGENIEURS)

GENEHMIGTE

DISSERTATION.

VORGELEGT VON

MAX AMANN

AUS MÜNCHEN.

REFERENT: PROF. DR. GUSTAV SCHULTZ.

KORREFERENT: PROF. DR. ANDREAS LIPP.

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG 3. AUGUST 1903.

MÜNCHEN 1903

DRUCK VON H. KUTZNER

FRAUENSTR. 20.

ZUR FRAGE DER CONSTITUTION

DES

BIMOLEKULAREN PROPYLIDENANILINS

EIN BEITRAG ZUR FRAGE DER EXISTENZ STEREOISOMERER ANILVERBINDUNGEN.

VON DER

K. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU MÜNCHEN

ZUR

ERLANGUNG DER WÜRDE EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(DOKTOR-INGENIEURS)

GENEHMIGTE

DISSERTATION.

VORGELEGT VON

MAX AMANN

AUS MÜNCHEN.

REFERENT: **PROF. DR. GUSTAV SCHULTZ.**

KORREFERENT: **PROF. DR. ANDREAS LIPP.**

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG 3. AUGUST 1903.

MÜNCHEN 1903

DRUCK VON H. KUTZNER

FRAUENSTR. 20.

Meinen lieben Eltern dankbarst gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0083

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. G. Schultz für die durch wertvolle Ratschläge gewährte Unterstützung meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Desgleichen bitte ich Herrn Privatdozenten Dr. Alexander Eibner für seine jederzeit tatkräftige, in der liebenswürdigsten Weise gewährte Unterstützung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten, tiefgefühlten Dank entgegen nehmen zu wollen.

Einleitung.

Die Aldehyde gehören zu den reaktionsfähigsten Stoffen der organischen Chemie. Ihre grosse Verbindungsfähigkeit verdanken sie dem Vorhandensein der Aldehydgruppe $H-C=O$, welche im Stande ist, Additionsreaktionen einzugehen, Reduktionswirkungen auszuüben u. s. w. Schon frühzeitig wurde die Reaktion der Aldehyde mit Ammoniak studiert und gefunden, dass hiebei die mannigfachsten Produkte entstehen, je nachdem der eine oder andere Aldehyd verwendet wird. So liefert als Beispiel der Acetaldehyd mit Ammoniak das Aldehydammoniak $\left[CH_3-HC\begin{matrix}-OH\\-NH_2\end{matrix}\right]$, eine additionelle Verbindung; Formaldehyd dagegen bildet mit Ammoniak das Hexamethylentetramin, eine sehr complicierte Anhydroverbindung; aus Benzaldehyd und Ammoniak entsteht das Hydrobenzamid $[N_2(:CH-C_6H_5)_3]$. Manche Aldehyde geben sowohl Additions- als Anhydroprodukte; kurz die Reaktionen zwischen Aldehyden und Ammoniak sind sehr verschiedenartig. Der Grund hiefür liegt zum Teile darin, dass im Ammoniak drei Atome Wasserstoff zur Verfügung stehen, die die Reaktion nach dem Schema: $\left[[NH_3]_2+3\,[R-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}]\right]$ prädestinieren. Es kommen aber hiebei noch die speziellen Eigenschaften der einzelnen Aldehyde in Betracht.

Einfacher als die Derivate der Aldehyde mit Ammoniak sind die der organischen Amine mit denselben zusammengesetzt.

Von Schiff wurde schon in den sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts die Einwirkung von Aldehyden auf primäre aromatische Amine studiert, nachdem schon vorher Gerhardt und Laurent das Benzylidenanilin dargestellt hatten. Die Untersuchungen von Schiff führten zu keiner allgemeinen Klassifikation der Aldehyde auf Grund ihrer Reaktionen mit primären aromatischen Aminen, hauptsächlich deshalb, weil es ihm nicht gelang, von aliphatischen Aldehyden krystallisierte Derivate mit Aminen zu erhalten. Das erste derselben ist das Anhydroformaldehydanilin von Tollens[1]), ein weiteres das Isovaleraldehydanilin von Lippmann[2]) und Strecker[2]). H. Schiff[3]) berichtet in seiner Abhandlung: »Eine neue Reihe organischer Diamine«, dass bei der Einwirkung von

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XVII. — 657.
[2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XII. — 72.
[3]) Lieb. Annal. Suppl. III. — 343.

Acetaldehyd auf Anilin ohne Anwendung von Kondensationsmitteln zwei Produkte entstünden, eines, das aus zwei Aldehyd- und zwei Aminresten, ein anderes, das aus einem Aldehyd- und zwei Anilinresten entstanden zu denken sei; letzteres nannte er Aethylidendiphenamin. Er konnte jedoch keinen dieser Körper krystallisiert erhalten. Erst durch die Untersuchungen von W. v. Miller und Plöchl[1]) wurden die Derivate der aliphatischen Aldehyde mit primären aromatischen Aminen dadurch näher charakterisiert, dass es diesen Autoren gelang, mehrere in krystallisiertem Zustand zu erhalten. Diese ausgedehnten Untersuchungen gaben nun im allgemeinen folgendes Resultat:

Die Reaktion der primären aromatischen Amine mit Aldehyden ist geeignet, Unterschiede in den Eigenschaften der aromatischen und aliphatischen Aldehyde kennen zu lernen. Während die Derivate der aromatischen Aldehyde bisher nur in einfacher, monomolekularer, tertiärer Form von dem Schema: [Ph — CH = N — Ph] bekannt sind, vermögen die aliphatischen Aldehyde in Folge ihrer Fähigkeit sich zu polymerisieren, die sie in den Derivaten mit Anilin etc. fortsetzt, dann dadurch, dass eine Klasse derselben die Aldolreaktion gibt, mehrere Reihen von Derivaten zu liefern, die sich von den einfachen Anhydroverbindungen von der Formel: [R — CH = N — Ph] ableiten. Daneben bilden mehrere aliphatische Aldehyde, besonders Halogen-substituierte aliphatische Aldehyde auch Anhydroverbindungen von der Formel: $\left[R-CH\begin{matrix}\diagup NH-Ph.\\ \diagdown NH-Ph.\end{matrix}\right]$, die sog. Diphenverbindungen von H. Schiff, deren ersten Repräsentanten O. Wallach[2]) in dem Derivate des Chlorals mit Anilin, dem Trichloraethylidendiphenamin $\left[CCl_3-CH\begin{matrix}\diagup NH\,C_6H_5\\ \diagdown NH\,C_6H_5\end{matrix}\right]$ entdeckte.

Krystallisierte Derivate des Acetaldehyds mit Anilin wurden jedoch zum ersten Male von W. v. Miller und Plöchl erhalten. Das Aethylidenanilin von Eckstein hat die Formel: $[(C_6H_5-N=CH-CH_3)_2]$ in fester Form mit dem Schmelzpunkt 126°. Es ist durch Aldolcondensation aus zwei Molekülen einfacher, tertiärer Anhydrobase entstanden.

W. v. Miller und Plöchl[3]) gaben dieser Verbindung die Constitution:

$$\begin{matrix}CH_3-CH & - & CH_2-CH\\ | & & \| \\ C_6H_5-NH & & N-C_6H_5\end{matrix}\quad,$$

nahmen also an, dass sie sekundär-tertiär sei.

Späterhin fand A. Eibner eine zweite ihr isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 85° und gemäss der Auffassung dieser Basen als Anilino-

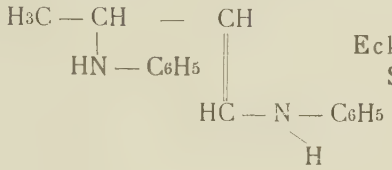
---

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XXV. 2020—2071.

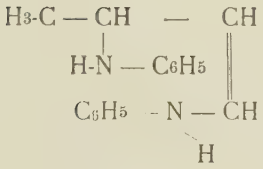
[2]) Lieb. Annal. 173—275.

[3]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XXV. — 2029 und Eckstein, Inaug. Dissert. Basel 1893.

Anilderivate glaubten W. v. Miller und Plöchl in beiden Verbindungen das erste Paar von stereoisomeren Anilverbindungen gefunden zu haben. Im Jahre 1901 wies jedoch A. Eibner[1]) nach, dass diese beiden Verbindungen keine Anilino-Anilverbindungen sind, sondern dass sie bisekundär sind und dass ihre Stereoisomerie auf dem Vorhandensein von Kohlenstoffdoppelbildung in diesen Basen beruht:



Eckstein'sche Base
Schm.-P. 126°



Eibner'sche Base
Schm. P. 85°

Mit diesem Funde war die Frage der Stereoisomerie der sogen. Schiff'schen Basen in ein neues Stadium eingetreten und es lag die Frage nahe, ob alle krystallisierten Derivate der aliphatischen Aldehyde mit primären aromatischen Aminen bisekundär und stereoisomer im Sinne der Aethylidenderivate seien oder ob es doch sekundär-tertiäre gäbe, sowie ob bei diesen auch Stereoisomerie vorkommen könne oder nicht.

Meine im folgenden beschriebene Untersuchung über das krystallisierte Derivat aus Propylaldehyd und Anilin [Base von Sender] ergab, dass diese Verbindung in der Tat sekundär-tertiär ist; da ich aber vergeblich nach einem Isomeren derselben suchte, so beantwortet sich die zweite Frage dahin, dass Stickstoff-Kohlenstoffisomerie hier noch nicht aufgefunden ist und dass die beiden Formen des Benzyliden-Paratoluidins von Hantzsch[2]) die einzigen bisher gefundenen stereoisomeren Anilverbindungen darstellen.

---

[1]) Lieb. Annal. 318. — 59.

[2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XXXIV. — 822; 841.

Darstellung der bimolekularen Base aus Propylaldehyd und Anilin.

Nach Angabe von Sender[1]) stellte ich die bimolekulare Form des Propylidenanilins dar, indem ich zu 20 gr Anilin, gelöst in 40 gr 95%igen Alkohol unter Schütteln und Kühlen mit Brunnenwasser tropfenweise 18 gr Propylaldehyd [berechnete Menge 12,5 gr] zugab. Unter öfterem Schütteln liess ich das Gemisch etwa eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen, gab dann das Ganze in den Eisschrank, wo sich schon nach etwa zwölf Stunden ein dickes, gelbes Öl abschied, das nach weiterem Stehen unter Eiskühlung sich nach einigen Tagen in einen feinnadeligen, weissen Krystallbrei, vermischt mit grösseren oder geringeren Mengen des primär gebildeten Öls, verwandelte. Ich bemerkte bei wiederholten Versuchen, dass nicht jedesmal die gleiche Zeitdauer zur Bildung der festen Verbindung nötig war und sich auch nicht immer die gleiche Ausbeute an fester Substanz ergab. Es scheint die Abtönung der entstehenden Reaktionswärme eine grosse Rolle für die Ausbeute und Reinheit des krystallinischen Niederschlages zu bilden. Ich fand, dass die Reaktion am günstigsten verläuft, wenn während der tropfenweisen Zugabe des Aldehyds die auftretende Reaktionswärme durch starke Kühlung möglichst rasch beseitigt wird. Den erhaltenen Krystallbrei nutschte ich ab, befreite ihn durch öfteres Waschen mit kaltem Alkohol von den wechselnden Mengen anhaftenden gelben Öls [der einfachen Form des Propylidenanilins nach Sender[1])], trocknete die feinnadelige, weisse Masse auf Tontellern und löste sie in so viel heissem Alkohol als zur völligen Lösung nötig war. Durch einen mit Dampf geheizten Trichter filtriert, schied sich dieselbe beim Erkalten nahezu vollständig in Gestalt prächtiger weisser Nadeln ab, die den Schmelzpunkt 103° zeigten. Nach Angabe von Sender ist dieser in Nadeln krystallisierte Körper vom Schmelzpunkt 103° nicht, wie er anfangs annahm, die monomolekulare, tertiäre Base des Propylidenanilins von der Formel:

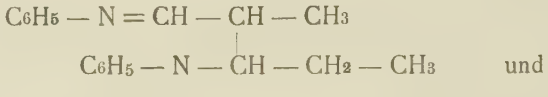
$$C_6H_5 — N = CH — CH_2 — CH_3$$

sondern eine polymere Form derselben und zwar die bimolekulare. Sender wies dies nach durch Molekularbestimmungen nach Raoult-Beckmann. Dass die Base sekundär ist, zeigte Sender durch Darstellung einer Benzoylverbindung und auf qualitativem Wege durch die Gewinnung eines Nitrosamins.

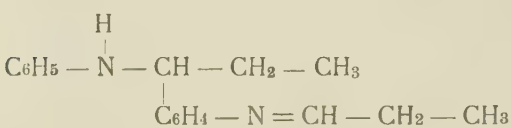
---

[1]) Inaug.-Dissert. Bern 1893.

Auch die Indifferenz der Base gegen Blausäure wurde anfangs als ein Beweis für ihre sekundäre Natur betrachtet. Sender nahm mit W. v. Miller und Plöchl an, dass alle krystallisierten, bimolekularen Schiff'schen Basen, die die Nitrosaminreaktion geben, notwendiger Weise monosekundär sein müssten und stellte für sein bimolekulares Propylidenanilin zwei Constitutionsformeln[1]) auf:

I.


und

II.


Ich machte es mir zur Aufgabe, zu ermitteln, ob eine der beiden Formeln, beziehungsweise welche von ihnen der Constitution der festen Propylidenanilinbase entspricht. Zu diesem Zwecke lag es nahe, diese Base mit den beiden krystallisierten, bimolekularen stereomeren Aethylidenanilinen von Eckstein[2]) und Eibner[3]) zu vergleichen, welche beide bisekundär sind. Die Frage lautete also dahin, ob die Base von Sender mono- oder bisekundär sei. Um dies zu beantworten, beobachtete ich der Reihe nach das Verhalten der Sender'schen Base:

1. beim Versuch der Reduktion in alkoholischer Lösung;
2. bei der Salzbildung mit Mineralsäuren;
3. bei der Benzoylierung;
4. bei der Behandlung mit Brom;
5. bei der Nitrosierung.

Anhangsweise untersuchte ich die Bedingungen, unter denen die Base das Chinolinderivat liefert, indem ich sie:

1. mit Salzsäure erhitzte, auch beziehungsweise mit verdünnter Salzsäure längere Zeit behandelte;
2. der Destillation unterwarf;
3. mit Benzaldehyd erhitzte.

Letztere Reaction gab Veranlassung:

a) das Verhalten des α) Aethyl-, β) Methyl-Chinolins und
b) des Lepidins gegen Phtalsäureanhydrid zu studieren.

---

[1]) Dass auch diese Base ähnlich wie die Base von Eckstein und Eibner beim Erhitzen mit concentrierter Salzsäure in das alkylierte Chinolinderivat übergeht, wurde schon von Sender beobachtet. Es entsteht das α) Aethyl-, β) Methylchinolin vom Schmelzpunkte 53° oder die Kugler'sche Base. Kugler erhielt diese Verbindung beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Propylaldehyd.

[2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XXV. 2029 und Inaug.-Dissert. Basel 1893.

[3]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XXVII. 1299 und Lieb. Annal. 318. — 59.

1. Einwirkung von Wasserstoff im „statu nascendi" auf das bimolekulare Propylidenanilin.

A. Eibner stellte fest, dass weder die Base von Eckstein noch die ihr isomere vom Schmelzpunkt 85° sich durch Behandlung mit Alkoholen und Natrium reduzieren lassen. Ich nahm zunächst an, dass die Sender'sche Base, wenn sie in ihrer Constitution verschieden von jenen ist, sich in genannter Weise müsse reduzieren lassen. Dies versuchte ich zuerst in aethylalkoholischer und, da dieser Versuch erfolglos blieb, in amylalkoholischer Lösung mit metallischem Natrium.

I. Versuch der Anlagerung von Wasserstoff in aethylalkoholischer Lösung.

6 gr Base löste ich in 150 gr absolutem Alkohol und gab 3,5 gr Natrium [das etwa 3½fache der für 6 gr Base berechneten Menge Natrium] in erbsengrossen Stücken durch den auf dem Kochkolben aufgesetzten Walter'schen Kühler zu. Nachdem die farblose Flüssigkeit auf dem Wasserbade zwei bis drei Stunden auf Siedetemperatur des Alkohols erhitzt worden war, schieden sich beim Erkalten nadelförmige Krystalle aus, die nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 103°, der unveränderten Base, zeigten.

II. Versuch der Anlagerung von Wasserstoff in amylalkoholischer Lösung.

Zu diesem Versuche löste ich 2 gr Base in 20 gr Amylalkohol und gab durch den Kühler etwa 1 gr [berechnete Menge 0,35 gr] Natrium in erbsengrossen Stücken zu; nachdem ich die Lösung etwa zwei Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt hatte, stellte ich diese zum Erkalten. Hiebei schieden sich weisse Nadeln ab, die getrocknet den Schmelzpunkt 103° zeigten; die Base war also auch hier, wie in aethylalkoholischer Lösung, unangegriffen geblieben.

Ich setzte nun noch einen Versuch in amylalkoholischer Lösung an, indem ich soviel Natrium zugab, als in Reaktion zu treten im Stande war.

Zu diesem Zwecke löste ich 3 gr Base in 47 gr Amylalkohol und gab zu dieser am kochenden Wasserbad erhitzten Lösung durch den Kühler 8 gr Natrium [berechnet 0,5 gr], wieder in erbsengrossen Stücken, langsam zu. Das Ganze kochte ich noch vier Stunden lang am Wasserbad; nach dem Erkalten erstarrte das Gemisch zu einer festen Masse, die in Amylalkohol wieder unter Erwärmen gelöst beim Erkalten nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 103° abschied, die folglich unverändertes festes Propylidenanilin waren.

Das Resultat dieser Versuche war also für die Entscheidung der Frage der Constitution der Base von Sender ohne Belang. Man konnte hiernach zwar annehmen, dass sie dieselbe Constitution besitze wie die isomeren krystallisierten Aethylidenaniline; aber es war auch die Annahme

zulässig, dass sie monosekundär sei und das Reduktionsmittel die Azomethinbindung erst aufgelöst habe. In Bezug hierauf zeigte O. Fischer[1]), dass die Lösung dieser Bindung durch Reduktion in alkoholischer Lösung mit Natrium nicht immer leicht erfolgt, an der Reduktion von Benzylidenanilin und Hydrobenzamid. Es war hiernach also immerhin möglich, dass die Sender'sche Base monosekundär war.

Mit saueren Reduktionsmitteln [etwa Zinn und Salzsäure] konnte wegen der grossen Unbeständigkeit der Base gegen Säuren, besonders beim Erwärmen, kein Versuch mit Erfolg unternommen werden.

2. Darstellung und Untersuchung des salzsauren Salzes des festen Propylidenanilins.

A. Eibner[2]) studierte die Einwirkung von Salzsäure und Salpetersäure auf die beiden isomeren krystallisierten Aethylidenaniline und fand, dass diese zweisäurige Basen sind und beständige Salze liefern. Ich versuchte nun zu ermitteln, ob ein oder zwei Moleküle Chlorwasserstoffsäure an die Sender'sche Base addiert würden. Zu dem Zwecke löste ich 5 gr Base in Aether und gab mit Salzsäuregas gesättigten Aether tropfenweise zu. Ich erhielt so einen weissen, feinblättrig krystallinischen Niederschlag, den ich rasch abnutschte und mit natriumtrockenen Aether gut auswusch. Auf einen Tonteller gebracht, gab der Niederschlag an der Luft Chlorwasserstoff ab. Ich stellte ihn deshalb in einen Vacuumexsiccator über Kalk. Von diesem salzsauren Salze führte ich nun rasch zwei Chlorwasserstoffbestimmungen aus, indem ich eine abgewogene Menge des Salzes mit wässriger Sodalösung erhitzte. Das Filtrat fällte ich nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitratlösung, filtrierte das Chlorsilber, trocknete und wog. Zwei auf diese Weise ausgeführte Bestimmungen ergaben:

I. 2,3757 gr Substanz ergaben 1,7456 gr AgCl = 0,4440 gr HCl = 18,72 % HCl.

II. 1,0840 gr Substanz ergaben 0,8479 gr AgCl = 0,2157 gr HCl = 19,89 % HCl.

Für zwei Moleküle Chlorwasserstoff auf ein Molekül Base berechnen sich 21,53 %; es sind demnach wohl zwei Moleküle Chlorwasserstoffsäure addiert worden. Da das salzsaure Salz aber an der Luft stark Chlorwasserstoff abgibt, so scheint es, dass eines der Chlorwasserstoffmoleküle weniger fest gebunden ist als das andere. Ich führte, um darüber Gewissheit zu erhalten, abermals zwei Chlorwasserstoffbestimmungen von dem auf gleiche Weise hergestellten Salze, das ich aber an der Luft so lange

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem Ges. XIX. 748 und Ber. d. Deutsch. Chem Ges. XX. 641. R.

[2]) Lieb. Annal. 318. — 79.

getrocknet hatte, bis kein Chlorwasserstoffgas mehr entwich, aus. Diese Bestimmungen ergaben:

I. 0,8252 gr Substanz ergaben 0,4442 gr AgCl = 0,1129 gr HCl = 13,69 % HCl.

II. 1,0180 gr Substanz ergaben 0,5621 gr AgCl = 0,1429 gr HCl = 14,04 % HCl.

Für ein Molekül Chlorwasserstoff berechnet sich auf ein Molekül Base 12,06 %; da sich für zwei Moleküle 21,53 % berechnen, so dürfte in dem letzteren Salz annähernd auf ein Molekül Base ein Molekül Chlorwasserstoff enthalten gewesen sein, d. h. das ursprünglich vorhandene zweite Molekül Chlorwasserstoff dissociierte beim Stehen an der Luft ab.

Das zurückbleibende Salz hält sich in verschlossenem Gefässe einige Zeit; nach Verlauf von etwa drei Wochen fing es jedoch unter Abscheidung von salzsaurem Anilin zu verschmieren an und ging allmählich in das Chinolinderivat über, welches nach dem Alkalischmachen und Übertreiben mit Wasserdampf neben Anilin als Pikrat nachgewiesen wurde. Diese Beobachtung zeigt, wie leicht die Sender'sche Base im Gegensatz zur Eckstein'schen Base das Chinolinderivat liefert. Versuche, das labile Chlorwasserstoffmolekül durch Waschen mit wenig Wasser völlig zu entfernen, führten zu verschmierten Produkten.

Nach O. Fischer[1]) liefern Azomethinverbindungen unbeständige Salze mit Mineralsäuren bei Ausschluss von Wasser. So gibt das Benzylidenanilin bei Behandlung in absolut-alkoholischer Lösung mit alkoholischer Salzsäure und Aether ein in weissen Blättchen krystallisierendes salzsaures Salz, das aber mit Wasser momentan in Benzaldehyd und Anilin gespalten wird.

Die Abspaltung von einem Molekül Chlorwasserstoff aus dem ursprünglich erhaltenen salzsauren Salz, ein Verhalten, welches sehr im Gegensatz zu dem der Salze der Basen von Eckstein und Eibner steht, deutet darauf hin, dass in der Sender'schen Base nur eine Anilinogruppe enthalten ist und dass das zweite Stickstoffatom derselben sich in Azomethinbindung befindet, d. h. dass sie sekundär-tertiär ist.

Ganz im Gegensatz zu diesem Verhalten der Sender'schen Base selbst gegen Säuren steht das ihres Benzoylderivates vom Schmelzpunkt 144°, von dem nachher die Rede sein wird. 5 gr desselben erhitzte ich erst auf dem kochenden Wasserbad mit verdünnter Schwefelsäure [1 : 3] etwa vier Stunden; da sich keine Veränderung gezeigt hatte, erhitzte ich weitere drei Stunden auf dem Sandbade. Nun nutschte ich ab, wusch den Niederschlag mit Wasser und krystallisierte ihn nach dem Trocknen aus heissem Alkohol um, wobei ich prismenförmige, diamantglänzende, sehr bald verwitternde Krystalle vom Schmelzpunkte 144° erhielt, die also

[1]) Lieb. Annal. 241—328.

unverändertes Benzoylprodukt waren. Ich hatte also nicht das schwefelsaure Salz erhalten; wie ein diesbezüglicher Versuch durch Kochen einer Probe des erhaltenen Niederschlages mit Sodalösung und Prüfung auf Schwefelsäure zeigte. Diese Indifferenz der Benzoylverbindung gegen Säuren liesse sich etwa dadurch erklären, dass man annimmt, das Benzoylradikal habe die Azomethingruppe in genanntem Sinne beeinflusst. Es ist aber auch möglich, dass dieses Benzoylderivat eine andere als die angenommene Zusammensetzung besitzt und vielleicht schon ein Chinolinderivat ist. Die mir zur Verfügung stehende Zeit erlaubte es nicht, hierüber sicheren Aufschluss zu erhalten.

3. Einwirkung von Benzoylchlorid auf festes Propylidenanilin.

Das Benzoylderivat der Sender'schen Base stellte ich anfangs, den Angaben von Sender folgend, nach der Methode von Schotten-Baumann dar.

Ich löste 5 gr Base in 100 gr Benzol und gab 10%ige Natronlauge zu. Das Ganze behandelte ich sodann in einer Schüttelflasche mit 12 gr Benzoylchlorid, die, gemäss der Vorschrift, in einem Zwischenraum von zehn zu zehn Minuten tropfenweise zugegeben wurden. Von Zeit zu Zeit prüfte ich, ob noch wirksame Natronlauge vorhanden war. Nachdem auf diese Weise alles Benzoylchlorid zugegeben war, trennte ich die benzolische Lösung in einem Scheidetrichter von der wässrigen Schichte, wusch die Benzollösung mit verdünnter Salzsäure und Wasser, trocknete mit Chlorcalcium und liess das Benzol in einer Krystallisierschale verdunsten. Es blieb eine nadelförmig-krystallisierte Masse zurück, die mit einzelnen 2 bis 3 mm langen Prismen vermischt war. Nun löste ich das Ganze in heissem Alkohol; beim Erkalten fielen weisse Nadeln aus, die den Schmelzpunkt 103° zeigten, folglich noch unveränderte Base waren. Aus dem Filtrat von diesen erhielt ich beim Einengen wasserhelle, diamantglänzende, sehr bald trübe und undurchsichtig werdende Prismen. Diese so an der Luft getrockneten, völlig verwitterten Krystalle zeigten erst nach dem Trocknen im Thermostaten bei 100° Gewichtsconstanz und gaben den von Sender für die Benzoylverbindung angegebenen Schmelzpunkt von 144°. Ich fand, dass das Benzoylprodukt mit Krystallalkohol oder Krystallbenzol krystallisiert. Qualitativ wies ich dies in der Weise nach, dass ich die aus der alkoholischen Lösung frisch erhaltenen diamantglänzenden Prismen erst an der Luft am Tonteller von anhaftendem Alkohol trocknete, dann die eben sich trübenden Krystalle in ein Reagensglas gab, das durch einen doppelt durchbohrten Kork geschlossen war. Durch eine Bohrung führte ich ein fein ausgezogenes Glasrohr, um durch eingeleitete Kohlensäure den beim Kochen im Wasserbad aus den Krystallen frei werdenden Alkoholdampf aus dem Reagensrohr durch das in der zweiten Bohrung befindliche, zweimal rechtwinklig gebogene Glasrohr in eine mit Eis gekühlte Vorlage zu treiben. Als ich den Versuch mit den völlig luft-

trockenen, schon undurchsichtig gewordenen Krystallen ausführte, bekam ich in der Vorlage eine beträchtliche Menge Alkohol, den ich durch die Jodoformreaktion nachwies. Ich versuchte auf diese Weise auch eine quantitative Bestimmung des Krystallalkohols auszuführen; an den kälteren Stellen im Reagens- sowie Überleitungsrohr kondensiert sich stets Alkoholdampf zu Alhohol, der ohne grosse Verluste nicht in die Vorlage zu bringen ist.

Da auf diese Weise eine genaue Bestimmung des Krystallalkohols nicht möglich war, versuchte ich, den Krystallalkoholgehalt indirekt aus der Gewichtsdifferenz der alkoholhaltigen Krystalle vor und nach dem Erhitzen im Thermostaten auf 100° bis zur Gewichtsconstanz zu bestimmen. Ich führte den Versuch so aus, dass ich die frisch erhaltenen, diamantglänzenden Krystalle erst bis zur eben beginnenden Trübung an der Luft auf Tontellern trocknete, dann auf einem Uhrglas in einen Vacuumexsiccator über Kalk gab. Ich liess sie hier einige Minuten, wog dann das Uhrglas mit den Krystallen, gab das Ganze in einen Thermostaten, wo ich bis zur Gewichtsconstanz auf 100° erhitzte. Die Krystalle behielten ihre Form, wurden aber völlig undurchsichtig, zeigten porzellanähnliches Aussehen und zerfielen bei geringem Druck in ein weisses Pulver. Zwei Bestimmungen ergaben folgende Resultate:

I. 2,1849 gr Substanz verloren beim Erhitzen 0,2504 gr Alkohol, was 11,46% entspricht;

II. 3,8217 gr Substanz verloren beim Erhitzen 0,4324 gr Alkohol, was 11,31% entspricht.

Theoretisch enthält die Verbindung gleicher Moleküle Alkohol und Benzoylpropylidenanilin 12,43% Alkohol. Da die Krystalle schon beim Trocknen an der Luft trübe werden, darf man annehmen, dass mit noch anhaftendem Lösungsalkohol auch etwas Krystallalkohol entweicht, was der zu wenig gefundenen Prozentzahl entsprechen dürfte. Ich glaube daher berechtigt zu sein, zu behaupten, dass ein Molekül Benzoylpropylidenanilin mit einem Molekül Alkohol krystallisiert, diesen aber äusserst leicht abgibt.

Um mich zu überzeugen, dass ich in diesem, so von Krystallalkohol befreiten Körper vom Schmelzpunkt 144° wirklich das von Sender beschriebene Benzoylprodukt hatte, führte ich zwei Stickstoffbestimmungen nach Dumas aus:

I. 0,2352 gr Substanz lieferten 16,6 ccm N bei 18° C und 709 mm Barometerstand = 7,71% Stickstoff.

II. 0,3176 gr Substanz lieferten 22,8 ccm N bei 18° C und 709 mm Barometerstand = 7,69% Stickstoff.

Der berechnete Stickstoffgehalt des Benzoylpropylidenanilins, das auf ein Molekül bimolekularen Propylidenanilins einen Benzoylrest ent-

hält, beträgt 7,57%, dem die beiden gefundenen Werte: I. 7,71% und II. 7,69% sehr nahe kommen.

Auf die erwähnte sehr zeitraubende Weise stellte ich einige Male das Benzoylprodukt dar; ich erhielt aber stets beim Verdunsten der benzolischen Lösung ein Gemisch, das merkliche Mengen unveränderter Base enthielt. Ich suchte sodann durch Zugabe von noch mehr Benzoylchlorid [statt der für 5 gr Base berechneten 3 gr Benzoylchlorid wandte ich bis zu 20 gr an] die Ausbeute zu erhöhen; es gelang mir dies auch, jedoch nie bis zum völligen Verbrauch der Base.

Ein Versuch jedoch, bei dem ich in sehr kurzer Zeit zu einem völlig von unveränderter Base freien, sehr reinen Benzoylprodukt kam, liess mich die bisherige Darstellung in folgender Weise modifizieren:

5 gr Base, gelöst in 100 gr Benzol, versetzte ich mit 400 ccm 2%iger, wässriger Natronlauge und gab hiezu auf einmal die Lösung von 12 gr Benzoylchlorid in 50 gr Benzol Das Ganze liess ich in einer Schüttelmaschine etwa eine Stunde gut durchschütteln, prüfte hierauf auf Alkalität der wässrigen Lösung; da diese verschwunden, gab ich weitere 100 ccm der 2%igen Natronlauge zu und liess weitere zwanzig Minuten durchschütteln. Eine abermalige Probe zeigte nun noch überschüssiges Alkali an. Weiterhin verfuhr ich wie bei den früheren Versuchen: ich trennte die benzolische und wässrige Lösung im Scheidetrichter, wusch erstere mit verdünnter Salzsäure, dann bis zur Neutralität mit Wasser, trocknete mit Chlorcalcium und stellte die so erhaltene klare, farblose Flüssigkeit zum Verdunsten. Ich erhielt hiebei farblose Prismen, die sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und nachherigem Trocknen bei 100° als reines Benzoylpropylidenanilin vom Schmelzpunkt 144°, völlig frei von unveränderter Base, erwiesen.

Auf diese Weise stellte ich mir einige Male die Benzoylverbindung dar; stets erhielt ich das Monobenzoylpropylidenanilin vom Schmelzpunkte 144°, aber trotz eifrigem Suchen kein zweites Derivat. Es wurde also durch die Benzoylierung nur die Anwesenheit eines sekundären Stickstoffatoms in der Sender'schen Base angezeigt. Man konnte nun annehmen, dass in der Tat nur eine Anilinogruppe vorhanden sei, wenn nicht die Eckstein'sche Base ein gleiches Verhalten zeigte; doch bildet die Benzoylverbindung derselben, wie A. Eibner[1]) zeigte, ein Nitrosamin; ist das Propylidenanilin von Sender bisekundär, so musste die Monobenzoylverbindung derselben, analog der Monobenzoylverbindung der Eckstein'schen Base, ein Nitrosamin liefern.

Ich löste 2 gr Benzoylpropylidenanilin in Chloroform, verdünnte mit Alkohol und gab etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser, zu. Durch verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) machte ich die salpetrige Säure frei. Beim Durchschütteln der Flüssigkeiten färbte sich die Chloroform-Lösung nur schwach gelb; ich trennte sie nun von

[1]) Lieb. Annal. 318—63.

der wässrigen Schicht, wusch mit Wasser und trocknete mit Chlorcalcium. Beim Verdunsten hinterblieben schwach gelbgefärbte, nadelförmige Krystalle, die aus heissem Alkohol umkrystallisiert farblose, prismenförmige, diamantglänzende Krystalle hinterliessen, die sich rasch an der Luft trübten und bei 100° getrocknet den Schmelzpunkt 144° hatten. Es war demnach das Benzoylpropylidenanilin unverändert geblieben.

Diese Indifferenz gegen salpetrige Säure lässt das zweite Stickstoffatom der Benzoylverbindung und demzufolge auch der Base als tertiär vermuten. Im Folgenden wird gezeigt werden, dass die Azomethinbindung der freien Sender'schen Base gegen Stickstofftrioxyd durchaus nicht unempfindlich ist. Ihre Indifferenz in dem Benzoylderivat ist wie das Verhalten desselben gegen Mineralsäuren eine noch nicht aufgeklärte Besonderheit dieser Verbindung.

Herr Privatdozent Dr. Weber an der hiesigen Technischen Hochschule hatte die Güte, eine Krystallbestimmung des Benzoylpropylidenanilins auszuführen und teilte mir darüber Folgendes mit:

»Die krystallographische Untersuchung der weisslich-trüben Krystalle liess sie als zur:

hexagonal-rhomboëdrischen

Klasse gehörig erkennen.

Der Polkantenwinkel ergab als Mittel von sechs Messungen: 39° 30'; daraus folgt das Axenverhältnis:

$$a : c = 1 : 0{,}3670.$$

Ausgebildet sind fast nur die Flächen von:

$$\left\{10\bar{1}0\right\} \quad \text{und} \quad \left\{11\bar{2}0\right\}.$$

Eine unvollkommene Spaltbarkeit nach der Basis ist vorhanden. Die Lichtbrechung ist ziemlich schwach, die Doppelbrechung mittel und der Sinn der Doppelbrechung positiv.«

4. Einwirkung von Brom auf das bimolekulare Propylidenanilin.

Nachdem die Versuche der Reduktion der Sender'schen Base in alkokolischer Lösung ohne Erfolg waren und die Benzoylierung ein unzweideutiges Resultat nicht ergeben hatte, ging ich dazu über, die Einwirkung von Brom auf diese Base zu studieren. Durch die Untersuchungen von W. v. Miller und Plöchl und ihren Schülern wurde im allgemeinen die Additionsfähigkeit der Azomethindoppelbindung konstatiert, die Addition wurde aber nicht näher studiert. Nun erhielt aber Hantzsch[1]) vom Benzylidenanilin ein Dibromid vom Schmelzpunkt 142° und stellte

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XXIII./II. — 2773.

so fest, dass die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff auch Brom zu addieren vermag. Dieses Additionsprodukt ist aber nach seinen Angaben sehr zersetzlich. Es regeneriert jedoch dabei nicht Benzylidenanilin, sondern zerfällt vorwiegend in Benzaldehyd und Parabromanilin. Es findet also Hydrolyse und Kernbromierung statt. Ich suchte nun zunächst vom festen Propylidenanilin ein Dibromid zu erhalten. Hiezu löste ich 5 gr Base in 30 gr Chloroform und gab [auf ein Molekül Base zwei Atome Brom] die berechnete Menge Brom = 3 gr, gelöst in 20 gr Chloroform, unter Eiskühlung langsam zu. Nach etwa fünf Minuten schied sich allmählich ein feinblättrig-krystallinischer Niederschlag ab. Diesen nutschte ich ab, wusch ihn mit Chloroform und trocknete am Tonteller. Durch Lösen in Alkohol und Zusatz von Aether erhielt ich einen weissen, feinblättrig-krystallinischen Körper. Da er sich leicht in Wasser löste, vermutete ich, durch Sprengung der Azomethinbindung bromwasserstoffsaures Anilin erhalten zu haben. Ich versetzte daher, um Anilin frei zu machen, die wässrige Lösung des Niederschlages mit Alkali, wobei eine milchige Trübung auftrat und Öltröpfchen sich absetzten. Bei weiterer Zugabe von Wasser lösten sie sich völlig zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit. Diese zeigte:

a) deutlichen Geruch nach Anilin;
b) mit Chlorkalklösung intensive Violettfärbung, die »Runge'sche Anilinreaktion«;
c) mit etwas Chloroform und alkoholischer Kalilauge gekocht die Isonitrilreaktion;
d) mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt einen gelblichen, käsigen Niederschlag von Bromsilber.

Es hatte sich mithin aus der Base bei der Behandlung mit Brom Anilin abgeschieden, das als bromwasserstoffsaures Salz gefunden wurde. Um einen Aufschluss über den nach der Anilinabspaltung restierenden Körper zu erhalten, destillierte ich vom Filtrat des bromwasserstoffsauren Anilins das Chloroform ab, wobei eine harzige Masse zurückblieb, die mit ammoniakalischer Silberlösung einen sehr schönen Silberspiegel gab; diese Masse enthielt also eine Aldehydbase. Ich kochte dann das Harz mit Sodalösung gut durch, wobei es ölige Beschaffenheit annahm; beim Erkalten blieb eine orangegelbe, spröde, harzige Masse zurück, die den Silberspiegel noch gab und mit Kupferoxyd in eine farblose Bunsenflamme gebracht, eine starke Grünfärbung derselben zeigte; diese Aldehydbase ist also bromsubstituiert. Beim Stehen an der Luft wurde die Masse braun und wandelte sich das durch Verreiben derselben erhaltene amorphe Pulver in dickölige Tröpfchen um. Diese waren völlig in Alkohol löslich und reagierten mit Phenylhydrazin nicht. Es schien daher möglich, dass sich die Aldehydgruppe durch den Sauerstoff der Luft zu Carboxyl oxydiert hatte. War dies der Fall, so sollte sich das Öl in Alkalien lösen, was aber nicht der Fall war. Viel wahrscheinlicher schien mir daher, dass

der Übergang des festen amorphen Pulvers in den öligen Körper als Chinaldinisierung der Aldehydbase aufzufassen ist und man hiebei vielleicht im Benzolkern bromierte Chinolinderivate erhielt.

Ich stellte sodann mehrere Versuche an, indem ich auf die Base in chloroformischer oder aetherischer Lösung Brom in dem Verhältnis wirken liess, dass auf ein Molekül Base zwei Atome Brom angenommen wurden; stets erhielt ich hiebei die eben beschriebenen Körper.

Sodann versuchte ich mehr Brom auf die Base wirken zu lassen; ich behandelte die Lösung der Base in Chloroform so lange mit Chloroform-Brom, als letzteres eben noch absorbiert, d. h. ein einfallender Tropfen Bromlösung eben noch entfärbt wurde. Die so erhaltene farblose Flüssigkeit schied nach mehrstündigem Stehen ohne Bromwasserstoffentwicklung weisse, krystallinische Blättchen aus. Nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen wurden diese mit Wasser behandelt, wobei sie nicht völlig löslich waren, sondern sich in der Weise veränderten, dass ein flockiger, voluminöser Niederschlag entstand, der abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und in kaltem Alkohol, worin er sehr leicht löslich ist, gelöst wurde. [Das Filtrat des Niederschlages ergab bromwasserstoffsaures Anilin.]

Die alkoholische Lösung wurde so lange tropfenweise mit Wasser versetzt, als eine entstehende Trübung sich beim Schütteln eben noch löste. Nach mehrtägigem Stehen hatten sich prächtige, seidenglänzende Nadeln abgeschieden, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet den Schmelzpunkt 82°—83° zeigten.

Ich vermutete, hier ein bromiertes Anilin erhalten zu haben. Nun untersuchte ich, wieviel Atome Brom substituiert wurden, indem ich eine Brombestimmung nach Carius ausführte:

0,2904 gr Substanz lieferten 0,4307 gr AgBr = 0,1833 gr Br = 63,12% Br.

Für Dibromanilin berechnen sich 63,74% Brom, dem die gefundenen 63,12% nahe kommen. Einen Schmelzpunkt von 83°—84° zeigt das 2·6 Dibrom- 1 Aminobenzol; demselben kommt mit einem Schmelzpunkt von 82°—83° und einem Bromgehalt von 63,12% das gefundene Dibromanilin am nächsten. Dass in der Tat im Kern halogenisiertes Anilin vorlag, bewiesen folgende Reaktionen:

a) An heisse wässrige Kalilauge geben die Krystalle kein Halogen ab;
b) analog verhielt sich alkoholische Kalilauge;
c) die Beilstein'sche Halogenprobe ergab starke Grünfärbung der farblosen Bunsenflamme;
d) mit Chloroform und alkoholischem Kali gekocht gaben die Krystalle starken Geruch nach Isonitril, die Isonitrilreaktion;
e) in verdünnter Schwefelsäure lösten sich die Krystalle beim Kochen und diese Lösung schied beim Erkalten weisse Nadeln von schwefelsaurem Dibromanilin[1]) ab.

[1]) Zeitschrift für angew. Chemie; Jahrg. 1870 — 266.

Vom chloroformischen gelbbraunen Filtrat des eben beschriebenen Dibromanilins wurde das Chloroform abdestilliert; es blieb ein dickes, gelbbraunes Öl zurück, das mit ammoniakalischer Silberlösung einen prächtigen Silberspiegel gab. Nach dem Auskochen des Öls mit Sodalösung erhielt ich einen, dem bei dem ersten Versuch beschriebenen ähnlichen, harzigen Körper; alle Versuche, ihn zur Krystallisation zu bringen, versagten. Bei verschiedenen, zwischen den beiden beschriebenen Versuchen, wobei ich im ersten Falle nur bromwasserstoffsaures Anilin, in letzterem neben diesem noch Dibromanilin erhielt, angestellten Versuchen bildeten sich schöne nadelförmig-krystallisierte Produkte, die sich nach ihren Reaktionen als bromierte Aniline erwiesen, aber Gemische wechselnder Mengen von Mono- und Dibromanilin waren. Einige diesbezügliche Resultate von Brombestimmungen der nadelförmigen Krystalle nach Carius waren: Bei Zugabe etwa der doppelten berechneten Menge Brom erhielt ich einen nadelig-krystallisierten Körper vom Schmelzpunkte 80°; zwei Brombestimmungen ergaben:

I. 0,2833 gr Substanz lieferten 0,3157 gr AgBr = 0,1343 gr Br = 47,40 %;

II. 0,2180 gr Substanz lieferten 0,2440 gr AgBr = 0,1038 gr Br = 47,50 %.

Für Monobromanilin berechnet sich ein Bromgehalt von 46,50 %; in dem obigen Körper ist daher zum grössten Teil Monobromanilin neben geringen Mengen Dibromanilin vorhanden.

Ein nadelförmig-krystallisierter Körper, erhalten aus der Base bei Behandlung mit etwa der vier- bis fünffachen Menge berechneten Broms ergab einen Schmelzpunkt von 83° und folgenden Bromgehalt:

0,1653 gr Substanz lieferten 0,2032 gr AgBr = 0,0864 gr Br = 52,26 %.

Bei einem anderen Versuch erhielt ich Krystallnadeln vom Schmelzpunkte 82°—83° mit einem Bromgehalt von:

0,2707 gr Substanz lieferten 0,3832 gr AgBr = 0,1630 gr Br = 60,21 %.

Da sich für Dibromanilin ein Bromgehalt von 63,74 % ergibt, enthalten letztere Bromaniline vornehmlich Dibromanilin.

Aus allen diesen Versuchen ergibt sich, dass das feste Propylidenanilin bei der Behandlung mit Brom hydrolytische Spaltung erleidet; das Auftreten von Anilin und bromierten Anilinen einerseits und eines Körpers mit einer Aldehydgruppe andererseits dürfte den ersten direkten Beweis für das Vorhandensein einer Azomethingruppe und somit eines tertiären Stickstoffatoms im Molekül des bimolekularen Propylidenanilins liefern.

5. Einwirkung von salpetriger Säure auf festes Propylidenanilin.

Während die Einwirkung von salpetriger Säure auf die festen Basen aus Acet- und Propylaldehyd mit Anilin früher nur als Reaktion auf das Vorhandensein einer Anilinogruppe in diesen Basen ausgeführt worden war, gelang es A. Eibner[1]) zum ersten Male, aus der Eckstein'schen Base und ihren Isomeren und späterhin aus den beiden Anhydroverbindungen des Acetaldehyds mit o-Toluidin krystallinische Nitrosoderivate zu erhalten, die sich als Dinitrosamine erwiesen und durch deren Existenz es bewiesen wurde, dass die betreffenden Basen bisekundär sind. Es war daher von Wichtigkeit, die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Base von Sender zu studieren; denn man durfte auf diesem Wege am ehesten darüber Aufschluss zu erhalten hoffen, ob sie mono- oder bisekundär sei. Ich verfuhr bei diesen Versuchen nach den Angaben von A. Eibner.

Von 10 gr Base stellte ich mir das salzsaure Salz dar, indem ich die Base in einer Reibschale mit Salzsäure [1 : 3] verrieb; ich nahm auf ein Molekül Base zwei Moleküle Salzsäure an, was für 10 gr Base 7,5 gr freier Chlorwasserstoffsäure entspricht. Beim Zusammenbringen von Base und Salzsäure unter Reiben mit dem Pistille löste sich zunächst erstere langsam auf; nach wenigen Sekunden aber schied sich das salzsaure Salz in Form eines weissen, feinblättrig-krystallinischen Niederschlages ab. Den Inhalt der Reibschale gab ich nun in ein Becherglas und löste das Salz in zwei bis drei Litern Wasser. Diese Lösung kühlte ich gut mit Eis und gab weitere 8 gr concentrierte Chlorwasserstoffsäure, gelöst in Wasser, zu. Diese dienten dazu, aus 5,2 gr Natriumnitrit die zur Nitrosierung nötige Menge salpetriger Säure frei zu machen. Ich berechnete auf ein Molekül Base zwei Moleküle salpetrige Säure. Unter starkem Rühren gab ich nun die 5,2 gr Natriumnitrit, gelöst in 100 gr Wasser, tropfenweise zur stark gekühlten Lösung der Base. Es entstand zuerst eine hellgelbe, milchige Trübung; bald darauf setzten sich hellgelbe Flocken ab. Diese färbten sich jedoch, bevor es möglich war, sie zu filtrieren, dunkel und verschmierten zu einer braunen, harzigen Masse. Ich machte etwa zehn derartige Versuche, ein krystallisiertes Nitrosamin zu erhalten; trotzdem ich Concentration und Temperatur variierte, zeigte sich stets die gleiche Erscheinung; es blieb immer die braune, harzige Masse zurück. Ich versuchte, diese in eine krystallisierte Form zu bringen. Sie ist in Chloroform leicht löslich; aus dieser Lösung scheidet Petrolaether einen flockigen, dunkelgelben Niederschlag ab, der jedoch beim Versuch, ihn abzunutschen, sofort zu der ursprünglichen Harzmasse verschmierte. Ebenso verhält sich eine heisse alkoholische Lösung beim Erkalten; ich konnte auf keine Weise ein krystallisiertes Nitrosamin erhalten. Die Substanz gibt die Liebermann'sche Reaktion, ist also ein Nitrosamin; aber sie

[1]) Lieb. Annal. 318 — 61, 75, 88.

kann kein Dinitrosamin, analog dem von A. Eibner erhaltenen Derivat der Base von Eckstein sein, denn sonst hätte ich es höchstwahrscheinlich auch krystallisiert erhalten müssen. Es scheint also bei der Bildung dieses Nitrosamins Spaltung des Moleküls der Sender'schen Base stattgefunden zu haben und ich vermutete zunächst, dass das Vorhandensein des Wassers beziehungsweise der wenn auch sehr verdünnten Salzsäure von Einwirkung auf die Beständigkeit des Nitrosamins sei; deshalb versuchte ich es unter völligem Wasserabschluss darzustellen.

Zu diesem Zwecke leitete ich in die chloroformische Lösung der Base Stickstofftrioxyd ein, das im gasförmigen Zustande völlig in Stickstoffmonoxyd und Stickstoffdioxyd dissociiert ist, wie Witt[1]) angibt. Ich stellte mir dasselbe aus Arsentrioxyd und concentrierter Salpetersäure dar und trocknete das Gas vor dem Einleiten in die chloroformische Lösung der Base völlig, indem ich es durch einen turmförmigen Glascylinder, der auf Glaswolle fein verteiltes Phosphorpentoxyd enthielt, leitete.

Den Versuch führte ich in der Weise aus, dass ich 5 gr Base in 100 gr getrocknetem Chloroform löste und unter Kühlung dieser Lösung mit Brunnenwasser das völlig trockene Stickstofftrioxyd einleitete. Die zuerst farblose Flüssigkeit färbte sich bald gelb, dann rotbraun; plötzlich zeigte sich Ausscheidung eines weisslichen, schillernden Niederschlages; ich unterbrach das Einleiten, nutschte den Niederschlag ab und wusch mit Chloroform nach. Ich erhielt so eine feinblättrige, weisse Krystallmasse. Eine kleine Probe brachte ich auf einem Spatel in eine Flamme, wobei sie verpuffte. Ich vermutete daher, ein Diazoniumsalz erhalten zu haben. War dies der Fall, so musste sich der Niederschlag in Wasser lösen; ein diesbezüglicher Versuch bestätigte diese Annahme. Ich löste nun die ganze Masse in Wasser und prüfte auf Diazoniumsalz:

a) Eine Probe der wässrigen Lösung gab mit alkalischer R-Salzlösung [Natriumsalz der β Naphtol 3·6 Disulfosäure] sofort eine tiefe Rotfärbung;

b) eine andere Probe versetzte ich mit Anilinwasser und schüttelte gut durch; nach einiger Zeit schieden sich braune Flocken ab, die nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen aus Ligroïn umkrystallisiert braune Nadeln vom Schmelzpunkt 98° bildeten, folglich Diazoaminobenzol waren. Da in die Chloroformlösung der Base nur Stickstofftrioxyd geleitet wurde, eine andere Säure aber nicht vorhanden war, so konnte ich nur annehmen, dass der weisse, feinblättrig-krystallinische Körper Diazobenzolnitrat war. Eine Probe der wässrigen Lösung ergab denn auch mit Ferrosulfat und Schwefelsäure deutlich die Salpetersäurereaktion.

Das Diazobenzolnitrat konnte aber nur entstanden sein, wenn das Molekül des Propylidenanilins durch die salpetrige Säure eine Spaltung erfahren hatte.

---

[1]) Ber d. Deutsch. Chem. Ges. XII. 2. — 2188.

E. Bamberger[1]) gibt an, dass Diazobenzolnitrat in reichlicher Menge bei Behandlung von Nitrosobenzol mit Stickstofftrioxyd entsteht Angenommen, die Base würde beim Behandeln mit Stickstofftrioxyd Benzol abspalten, so könnte dieses, würde es erst Nitrosobenzol bilden, das gefundene Diazobenzolnitrat liefern. Ich versuchte, ob durch Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf Benzol Nitrosobenzol erhalten werden könnte. Zu diesem Zwecke leitete ich unter den vorigen Bedingungen in Benzol unter Kühlung mit Brunnenwasser das Gasgemisch von Stickstoff-Mon- und Dioxyd ein. Würde sich auch nur eine geringe Menge Nitrosobenzol gebildet haben, so hätte dies nach E. Bamberger Diazobenzolnitrat liefern müssen. Ich konnte aber nicht eine Spur davon erhalten; die Lösung enthielt nur nitriertes Benzol, wovon ich Mononitrobenzol durch Überführung in Anilin nachwies. Die von vorneherein sehr unwahrscheinliche Annahme, dass die Base Benzol abspaltet, hatte sich als nicht richtig erwiesen.

Bei Behandlung des Monobenzoylpropylidenanilins mit salpetriger Säure reagierte, wie erwähnt, das zweite Stickstoffatom mit dieser nicht; dies führte zur Vermutung, dass dasselbe tertiärer Natur sei. Die vorhandene Stickstoff-Kohlenstoffdoppelbindung konnte nun, da man annehmen darf, dass sie in der freien Base reaktionsfähiger ist als in der Benzoylverbindung, die Spaltung bewirken.

Witt[2]) teilt im Gegensatz zu Lunge's Angaben mit, dass gasförmiges Stickstofftrioxyd nicht existiere, vielmehr im Moment des Freiwerdens in äquivalente Mengen Stickstoffmonoxyd und Stickstoffdioxyd zerfalle. Weiter gibt Witt hier an, dass: »Wenn reines, trockenes Stickstoffdioxyd in eine mit Natrium getrocknete Lösung von Anilin in Benzol geleitet wird, sich quantitativ weisse Krystalle von reinem Diazobenzolnitrat abscheiden. Leitet man die sogen. salpetrige Säure [N_2O_3] von Lunge in gleicher Weise durch eine benzolische Anilinlösung, so entweicht Stickstoffmonoxyd, während zwei Moleküle Stickstoffdioxyd unter Diazobenzolnitratbildung absorbiert werden.« Da ich nun bei Behandlung der Sender'schen Base mit Stickstofftrioxyd Diazobenzolnitrat erhalten hatte, so musste dieses aus primär gebildetem Anilin entstanden sein. Dies konnte sich nur gebildet haben, indem es aus der Sender'schen Base regeneriert wurde. Nun zerfallen aber die Azomethinverbindungen, d. h. die monomolekularen Anhydroverbindungen aus Aldehyden und primären aromatischen Aminen bei Gegenwart von Säuren leicht in ihre Componenten:

$$H-\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}}=N-C_6H_5 + H_2O \longrightarrow H-\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}}=O + H_2N-C_6H_5.$$

---

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XXX. — 506.
[2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XII./II. — 2188.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Sender'sche Base mit Bildung von Diazoniumnitrat deutet also mit Bestimmtheit darauf hin, dass in dieser Verbindung eine Azomethinbindung vorhanden ist.

In einer Reihe von Versuchen arbeitete ich nun dahin, bei der Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf die Base von Sender auch Anilin und zwar als salpetersaures Salz zu erhalten. Nach mehreren Beobachtungen stellte ich den Versuch in folgender Weise an: Ich löste 10 gr Sender'sche Base in 200 gr Chloroform und leitete mit Phosphorpentoxyd getrocknetes Stickstofftrioxyd in die durch Brunnenwasser gekühlte farblose Lösung. Das rotbraune Gas wurde zuerst stark absorbiert, wobei die Lösung farblos blieb; nach einigen Minuten trat Gelbfärbung ein. Ich unterbrach nun den Versuch und stellte die Flüssigkeit in eine Kältemischung; nach etwa zwanzig Minuten hatte sich ein feinnadeliger, krystallinischer Niederschlag abgeschieden, den ich abnutschte, mit Aether wusch, bis er völlig weiss wurde. Eine trockene Probe hievon brachte ich auf einem Spatel in die Flamme; der Körper verbrannte, ohne zu verpuffen. In Wasser löste sich der Niederschlag sehr leicht und diese Lösung gab mit Ferrosulfat und Schwefelsäure sehr deutlich die Salpetersäurereaktion. Einen anderen Teil der wässrigen Lösung erwärmte ich gelinde mit Sodalösung; versetzte ich eine Chlorkalklösung mit einem Tropfen dieser Flüssigkeit, so erhielt ich eine starke Dunkelviolettfärbung, die charakteristische Reaktion auf Anilin. Der feinnadelig-krystallinische Niederschlag war demnach salpetersaures Anilin. In das Filtrat von diesem leitete ich bis zum Farbenumschlag ins Gelbbraune unter den ersten Bedingungen weiter Stickstofftrioxyd ein und stellte hierauf abermals in Kältemischung. Hiebei nahm ich dieselbe Erscheinung wie das erste Mal wahr. Der erhaltene feinnadelige Niederschlag war ebenfalls salpetersaures Anilin; nur war er schwach rosa gefärbt.

Das gelbbraune Filtrat von diesem behandelte ich nochmals unter den gleichen Bedingungen bis zum Farbenumschlag in Dunkelrotbraun. Auch hier schieden sich in der Kälte feinnadelige Krystalle aus, die die gleichen Eigenschaften der früher erhaltenen besassen, folglich ebenfalls salpetersaures Anilin waren. Die Farbe dieser Krystallnädelchen war schmutzig gelbbraun.

Nach weiterem, etwa dreissig Minuten langem Einleiten von Stickstofftrioxyd in das dunkelrotbraune Filtrat, wobei die Farbe in ein tiefes Purpurrot überging, wurde abermals in Kältemischung gestellt; es schied sich aber weder ein Öl oder Harz noch ein krystallinischer Niederschlag ab.

Dieses Auftreten von Anilin als Spaltungsprodukt der Base von Sender liefert also einen direkten Beweis dafür, dass das eine Stickstoffatom dieser Base tertiärer Natur ist, d. h. dass das feste Propylidenanilin vom Schmelzpunkte 103° eine Azomethinbindung besitzt. Um diese bisher noch nicht beobachtete Reaktion der Azomethinverbindungen an einem einfachen Vertreter derselben zu studieren, untersuchte ich das von

Gerhardt und Laurent[1]) entdeckte, von Eckstein[2]) näher untersuchte Benzylidenanilin [$C_6H_5 - CH = N - C_6H_5$]. Ich stellte es nach Schiff[3]) dar und erhielt es aus Alkohol umkrystallisiert in schönen hellgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 53°.

In die Lösung des Benzylidenanilins in Chloroform leitete ich unter denselben Bedingungen wie beim Propylidenanilin Stickstofftrioxyd ein. Es bildete sich ein weisser, feinnadeliger Niederschlag, der nach dem Absaugen, Waschen mit Chloroform und Trocknen in die Flamme gebracht verpuffte. In Wasser löste er sich leicht und diese Lösung gab:

a) mit Ferrosulfat und Schwefelsäure die Salpetersäurereaktion;
b) mit alkalischer R-Salzlösung Dunkelrotfärbung;
c) mit Anilinwasser Diazoaminobenzol.

Da b) und c) charakteristische Reaktionen auf Diazoniumsalze sind, so ergibt sich in Kombination mit a), dass sich aus dem Benzylidenanilin beim Behandeln mit Stickstofftrioxyd ebenfalls Diazobenzolnitrat gebildet hatte. Leitet man in die chloroformische Lösung des Benzylidenanilins bis zum Beginn einer Krystallausscheidung Stickstofftrioxyd, so erhält man stets, wie bei dem Propylidenanilin, Diazobenzolnitrat.

Ich versuchte auch beim Benzylidenanilin das sich intermediär abspaltende Anilin als salpetersaures Salz zu erhalten. Hiezu löste ich Benzylidenanilin in Chloroform; in diese farblose Flüssigkeit leitete ich unter Kühlung völlig getrocknetes Stickstofftrioxyd; die Lösung wurde bald goldgelb und schied beim Stehen in einer Kältemischung schon nach drei bis fünf Minuten einen feinnadeligen, weissen Niederschlag ab, der abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und getrocknet in der Flamme ohne Verpuffen verbrannte. In Wasser leicht löslich, zeigte diese Lösung einerseits die Salpetersäurereaktion, andererseits gab ein mit Natronlauge alkalisch gemachter Teil derselben mit Chlorkalklösung starke Dunkelviolettfärbung, die Anilinreaktion. Ich hatte also auch beim Benzylidenanilin, wie beim festen Propylidenanilin, durch Einwirkung von Stickstofftrioxyd salpetersaures Anilin, mithin im Molekül der Basen eine Anilinabspaltung erhalten.

Während beim Propylidenanilin das von dem ausgeschiedenen Diazobenzolnitrat oder salpetersaurem Anilin durch Abfiltrieren getrennte Filtrat nach dem Verdunsten eine mehr oder weniger braun bis dunkelrotbraun gefärbte dickölige oder harzige Masse hinterlässt, die analog der ersten versuchsweisen Darstellung eines Nitrosamins der Base erhaltenen Masse nicht krystallisiert erhalten werden konnte, folglich auch wenig Schlüsse auf ihren chemischen Charakter ziehen lässt, erhält man aus dem Filtrat des mit Stickstofftrioxyd behandelten Benzylidenanilins Körper, die sich leicht erkennen lassen.

---

[1]) Lieb. Annal. Suppl. III. — 353.
[2]) Inaug.-Dissert. Basel 1893.
[3]) Lieb. Annal. Suppl. III. — 356.

Das Filtrat des mit Stickstofftrioxyd bis zur Diazobenzolnitratabscheidung behandelten Benzylidenanilins hinterliess beim Verdunsten teilweise verharzte Krystallbündel, verunreinigt durch eine braunrote Schmiere, die auf einen Tonteller gestrichen sehr schwer trockneten und stark nach Benzaldehyd rochen. Eine Probe auf Aldehyd gab mit ammoniakalischer Silberlösung einen schönen Silberspiegel. Nachdem ich die Schmiere über Nacht auf dem Tonteller an der Luft hatte stehen gelassen, zeigten sich Auswachsungen weisslicher Blättchen und hatte die Masse eine harzige Form angenommen. Der Geruch nach Benzaldehyd hatte sich vermindert, war jedoch nicht ganz verschwunden Durch den Sauerstoff der Luft hatte sich der Benzaldehyd wohl grösstenteils zu Benzoësäure [die erhaltenen Blättchen] oxydiert. Um nun diese von der braunroten Schmiere zu trennen, kochte ich die vom Tonteller abgekratzte Masse mit Sodalösung mehrmals durch. Die verharzten Krystalle schmolzen hiebei zu einem dicken, dunkelbraunroten Öl, das beim Erkalten langsam erstarrte. Von der so erhaltenen Masse filtrierte ich ab, wusch mit Wasser und gab sie auf ein Tonteller zum Trocknen. Nach demselben und Verreiben stellte sie ein gelbes Pulver dar, das in heissem Petrolaether gelöst wurde. Beim Verdunsten dieser Lösung blieb ein orangegelber, anscheinend blättrig krystallinischer Körper vom Schmelzpunkte 48°—49° zurück. Unter dem Mikroskop erwies sich derselbe als ein Gemisch von weissen Blättchen [wohl Benzoësäure] und gelben Nadeln. Ich kochte daher den orangegelben Körper mit verdünnter Natronlauge zur Entfernung der Benzoësäure; es bildete sich ein dunkelrotbraunes Öl, das beim Erkalten und Reiben mit dem Glasstab bald erstarrte; hierauf nutschte ich ab, wusch die orangerote Masse gut mit Wasser und trocknete sie. Nach dem Verreiben erhielt ich ein gelbes Pulver, das aus Ligroïn, in der Wärme gelöst, nach dem Erkalten orangegelbe Blättchen ausschied, die den Schmelzpunkt 127° zeigten. Ich vermutete Aminoazobenzol, das ähnliches Aussehen und einen Schmelzpunkt von 127°—128° hat, erhalten zu haben. Ich führte mit der allerdings sehr geringen Menge Substanz eine Stickstoffbestimmung nach Dumas aus:

0,0805 gr Substanz lieferten 10,9 ccm N bei 19° C und 713 mm Barometerstand = 14,6% N.

Nun berechnen sich aber für das Aminoazobenzol 21,3% Stickstoff. Es hatte sich wohl erst Aminoazobenzol gebildet; da aber Benzaldehyd in der Lösung vorhanden war, so konnte sich Benzylidenaminoazobenzol bilden. Berechnet man hiefür den Stickstoffgehalt, so findet man 14,7%, dem die gefundenen 14,6% als nahezu gleich entsprechen. Als Vergleichsprobe mit meinem gefundenen Körper stellte ich aus Aminoazobenzol und Benzaldehyd Benzylidenaminoazobenzol dar. Aus Ligroïn umkrystallisiert erhielt ich ebenfalls orangegelbe Blättchen, die bei 127° schmelzen. Beide Körper zeigten: Mit Salzsäure Rotfärbung und Auftreten von Geruch nach Benzaldehyd; den gleichen Schmelzpunkt 127°; den nahezu gleichen Stick-

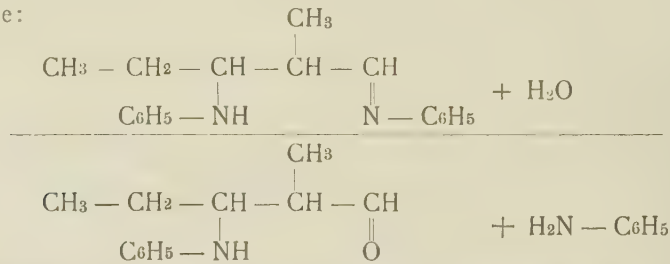
stoffgehalt 14,7 % respektive 14,6 %. Der gefundene Körper war demnach Benzylidenaminoazobenzol. Dass sich dieses bei der Behandlung von Benzylidenanilin mit Stickstofftrioxyd gebildet hatte, liefert einen deutlichen Beweis, dass das Benzylidenanilin bei Behandlung mit Stickstofftrioxyd in Anilin, beziehungsweise Diazobenzolnitrat, und Benzaldehyd gespalten wird, was nur durch Sprengung der Azomethinbindung möglich ist. Die Bildung von Benzylidenaminoazobenzol scheint nur unter ganz bestimmten Bedingungen zu glücken; trotzdem ich nahezu zwanzig Versuche in allen möglichen Variationen anstellte, hatte ich nur einmal obigen Körper erhalten; bei den anderen Versuchen erhielt ich neben Diazobenzolnitrat oder salpetersaurem Anilin Benzaldehyd oder nitrierte Benzaldehyde.

Das Filtrat des Benzylidenaminoazobenzols säuerte ich mit Salzsäure an; es schieden sich weisse Blättchen aus, die nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen aus heissem Wasser umkrystallisiert weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 120°—121° gaben. Sie sind mit Wasserdämpfen flüchtig und diese hatten einen zum Husten und Niessen reizenden Geruch. Da diese Blättchen aus einem stark nach Benzaldehyd riechenden Körper erhalten wurden und denselben Schmelzpunkt wie Benzoësäure (121°) zeigten, so können sie nur aus Benzoësäure bestehen.

Da also das Benzylidenanilin bei der Behandlung mit Stickstofftrioxyd neben Anilin Benzaldehyd lieferte, musste, wenn in dem festen Propylidenanilin tatsächlich eine Azomethinbindung vorhanden ist, bei der Behandlung desselben mit Stickstofftrioxyd neben Anilin, beziehungsweise Diazobenzolnitrat, auch eine Aldehydbase entstehen.

Das rotbraune Filtrat, das bei der Behandlung des festen Propylidenanilins mit Stickstofftrioxyd nach Abfiltrieren des entstandenen Diazobenzolnitrats oder salpetersauren Anilins erhalten wurde, liess ich verdunsten, wobei neben dem Chloroform noch gelöstes Stickstoffdioxyd entwich. Es blieb eine, bei den vielfachen Versuchen oft mehr oder weniger dunkle, rotbraune, zähe Masse zurück. Nach Durchkneten mit Wasser, um etwa noch vorhandenes Diazoniumsalz zu entfernen, prüfte ich das zurückbleibende, mehr oder weniger feste, rotbraune Harz auf Aldehydreaktion. Ich erhielt mit ammoniakalischer Silberlösung prächtige Silberspiegel. Ich hatte also tatsächlich neben Anilin, beziehungsweise Diazobenzolnitrat eine Aldehydbase erhalten, ein zweiter Beweis des Vorhandenseins einer Azomethingruppe im festen Propylidenanilin. Ich versuchte nach verschiedenen Richtungen hin, den rotbraunen, harzigen Körper zu charakterisieren; es gelang mir jedoch nicht, trotz Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel, ihn krystallisiert zu erhalten. Ich versuchte ihn nun durch Destillation mit Wasserdampf von etwa begleitenden, die Krystallisation verhindernden Körpern zu befreien. Nach etwa zweistündigem Durchleiten von Dampf durch das mit Wasser überdeckte, beim Erwärmen zu einer dunkelrotbraunen, öligen Masse geschmolzene Harz, erhielt ich dasselbe beim Erkalten aus der öligen Masse unverändert

zurück. Auf Tontellern getrocknet und verrieben, lieferte es ein amorphes, orangegelbes Pulver, das ich nicht in eine krystallisierte Form bringen konnte. Ich versuchte es zu sublimieren; hiebei verpuffte es unter Auftreten eines gelben Rauches. Da das Stickstofftrioxyd auch nitrierend wirkt, so vermutete ich in dem gelben Pulver eine nitrierte Aldehydbase; ich reduzierte daher in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure. Bei Zugabe von salzsaurem Anilin und als Oxydationsmittel Eisenchloridlösung, erhielt ich eine tief dunkelgrüne Färbung und ebensolchen Niederschlag, also die Indaminreaktion. Da dieselbe das Vorhandensein zweier Aminogruppen in Parastellung anzeigt, so waren in dem gelben Pulver zwei Nitrogruppen vorhanden, es war wahrscheinlich der die [NH]-Gruppe tragende Benzolkern in Parastellung nitriert worden. Das gelbe Pulver wird also wohl ein Gemisch verschieden nitrierter, aromatischer Verbindungen, die eine Aldehydgruppe in verzweigter, aliphatischer Seitenkette enthalten, sein und die Spaltung der Sender'schen Base mittels salpetriger Säure ist, wie obige Versuche zeigen, in erster Phase eine Hydrolyse:

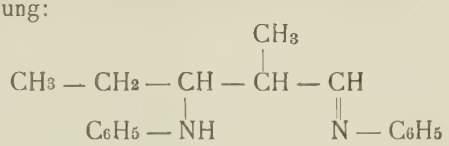


Nachdem ich hiedurch einen Einblick in die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das bimolekulare Propylidenanilin erhalten hatte, versuchte ich auch aus den bei den ersten Versuchen der Darstellung eines Nitrosamins in wässriger, salzsaurer Lösung erhaltenen Spaltungsprodukten die Reaktionen auf die Aldehyd- und Aminogruppe derselben zu erhalten. Zunächst zeigte die, von den sich ausscheidenden gelben, rasch verharzenden Flocken abfiltrierte Flüssigkeit mit alkalischer R-Salzlösung tiefe Dunkelrotfärbung und mit Anilinwasser die Bildung von Diazoaminobenzol; das rotbraune Harz gab mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt einen schönen Silberspiegel. Es war somit unter den Spaltungsprodukten des festen Propylidenanilins mit wässriger salpetriger Säure sowohl Anilin, beziehungsweise Diazobenzolnitrat, als auch die Aldehydbase vorhanden. Die Spaltung hatte also in ganz derselben Weise stattgefunden wie mit trockenem Stickstofftrioxyd und auch wie jene des Benzylidenanilins.

Aus diesen Versuchen geht also mit Sicherheit hervor, dass das bimolekulare Propylidenanilin ausser einer Anilinobindung noch eine Azomethinbindung enthält. Im Zusammenhalt mit den bei der Benzoylverbindung gefundenen Tatsachen ergibt sich als Gesamtresultat, dass das bimolekulare Propylidenanilin eine

sekundär-tertiäre Base,

also nicht ein Analogon der isomeren Aethylidenaniline von Eckstein und Eibner ist. Da sie aber ebenso wie diese Basen mit Salzsäure erhitzt in eine Chinolinbase übergeht, ja wie später erwähnt werden wird, schon beim Destillieren in das Chinolinderivat übergeht, so kann sie nur die Zusammensetzung:



besitzen.

Da es weder Sender noch mir gelang, ein Isomeres zu dieser Base zu finden, das die Annahme von Stereomerie rechtfertigen würde, so ist tatsächlich bis jetzt noch kein Beispiel von Stereomeren-Schiff'schen Basen, deren Stereomerie auf dem Vorhandensein einer Azomethinbindung beruhen würde, bekannt. Auch ist ein Übergang der Propylidenbase in eine strukturisomere Base von der Art der bisekundären Aethylidenaniline bis jetzt nicht bekannt geworden.

Untersuchung der Nitrosamine der Basen

aus:

I. Acetaldehyd und Para-Toluidin;

II. Propylaldehyd und Para-Toluidin;

III. Acetaldehyd und asym. Meta-Xylidin;

IV. Propylaldehyd und asym. Meta-Xylidin.

Die Untersuchung der Sender'schen Base mittels salpetriger Säure ergab den exakten Beweis für ihre sekundär-tertiäre Constitution und zwar ebenso sicher als die gleiche Anwendung der salpetrigen Säure auf die isomeren Aethylidenaniline deren bisekundäre Natur beweist. Ich verfehlte aber nicht, auch diese Dinitrosamine nochmals aus wässriger Lösung herzustellen und zu prüfen, ob nicht etwa auch bei diesen Reaktionen teilweise Anilinabspaltung einträte. Die Filtrate von den Nitrosaminen ergaben jedoch beim Versetzen mit alkalischem R-Salz keine Spur von Färbung. Damit war eine exakte Methode gegeben, um bisekundäre derartige Verbindungen von sekundär-tertiären zu unterscheiden. Mit Hilfe derselben unternahm ich es auf Vorschlag des Dr. Eibner, auch andere krystallisierte Schiff'sche Basen aliphatischer Aldehyde zu untersuchen.

A. Eibner[1]) nahm bisher an, dass die Basen von Wormser[2]) aus Acetaldehyd und Propylaldehyd mit p. Toluidin bisekundär, die von Mozdzynski[3]) aus Acetaldehyd und asym. m. Xylidin dargestellte Base sekundär-tertiär sei.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf diese Basen liess ich stets in der Weise vor sich gehen, dass ich die mit Salzsäure versetzten wässrigen Lösungen der salzsauren Salze dieser Basen unter guter Kühlung mit wässriger Natriumnitritlösung versetzte, ich erhielt hiebei:

I. Das Nitrosamin der Wormser'schen Base aus Acetaldehyd und p. Toluidin als gelbe Flocken. Diese liessen sich im Gegensatz von denen der Sender'schen Base aus Benzol und Petrolaether umkrystallisieren und wurde das Nitrosamin so in Form hellgelber Nadeln vom Schmelzpunkt 165° erhalten. Das wässrige Filtrat vom Rohprodukt gab mit alkalischem R-Salz keine Färbung. Zwei Stickstoffbestimmungen nach Dumas ergaben:

1. 0,1110 gr Substanz gaben 17,4 ccm N bei 18° C und 721 mm Barometerstand = 17,16 % N.
2. 0,1006 gr Substanz gaben 16,1 ccm N bei 20° C und 730 mm Barometerstand = 17,57 % N.

---

[1]) Lieb. Annal. 318. — 75

[2]) Inaug.-Dissert. Basel 1895.

[3]) Inaug.-Dissert. Erlangen 1896.

Den für das Dinitrosamin der Base aus Acetaldehyd und p. Toluidin gefundenen 17,16% und 17,57% steht der berechnete Stickstoffgehalt 17,28% gegenüber. Die Wormser'sche Base aus Acetaldehyd und p. Toluidin ist also bisekundär.

II. Das leicht isolierbare feinnadelig-krystallinische, gelbe Nitrosamin der Wormser'schen Base aus Propylaldehyd und p. Toluidin hat den Schmelzpunkt 134°. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,1451 gr Substanz gaben 21,2 ccm N bei 21° C und 735 mm Barometerstand = 16,07% N.

Für das Dinitrosamin dieser Base berechnet sich ein Stickstoffgehalt von 15,90%.

Auch hier konnte mit R-Salz kein Diazoniumsalz nachgewiesen werden. Es ist also auch diese Base bisekundär.

III. Das feinnadelig-krystallinische, hellgelbe Nitrosamin der Base von Mozdzynski aus Acetaldehyd und asym. Meta-Xylidin konnte ich entgegen den Angaben von Balicki sehr leicht erhalten und durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinigen. Es schmilzt bei 79°—80°. Zwei Stickstoffbestimmungen ergaben:

1. 0,0731 gr Substanz gaben 10,8 ccm Stickstoff bei 19° C und 733 mm Barometerstand = 16,37% N;
2. 0,1238 gr Substanz gaben 18,6 ccm N bei 21° C und 719 mm Barometerstand = 16,15% N.

Für das Dinitrosamin der Mozdzynski'schen Base berechnet sich ein Stickstoffgehalt von 15,90%. Demzufolge ist auch die Base aus Acetaldehyd und asym. Meta-Xylidin bisekundär.

Ich stellte nun noch die Base aus Propylaldehyd und asym. Meta-Xylidin dar, um ihr Nitrosamin zu studieren. Die Base stellt ein wachsweiches Harz von schwachgelber Farbe dar. Die Überführung in einen krystallisierten Körper gelang nicht. Ich stellte mit dem Harz den Versuch mit salpetriger Säure an. In verdünnter Salzsäure ist es leicht löslich; versetzt man diese Lösung unter Kühlung tropfenweise mit wässriger Natriumnitritlösung, so fallen erst hellgelbe Flocken aus, die binnen wenigen Minuten zu einem braunen Harz verschmieren. Da dieser Vorgang analog der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das bimolekulare Propylidenanilin zu verlaufen schien, so versuchte ich, ob das Molekül der Base hiebei eine Spaltung erfahren hatte. Das vom Harz abgegossene Wasser gab mit alkalischer R-Salzlösung sofort Dunkelrotfärbung; das Wasser enthielt demnach ein Diazoniumsalz. Das Harz gab mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel, enthielt demzufolge eine Aldehydgruppe. Es dürfte also bewiesen sein, dass die aus Propylaldehyd und asym. Meta-Xylidin entstandene Base ein tertiäres Stickstoffatom enthält und es scheint, dass der Propylaldehyd im allgemeinen, wenn nicht besondere Umstände obwalten, zur Bildung von sekundär-tertiären Anhydroverbindungen mit primären aromatischen Aminen geneigt ist.

Methoden zur Bildung von Chinolinderivat aus der Base von Sender.

1. Einwirkung von concentrierter Salzsäure auf das feste Propylidenanilin.

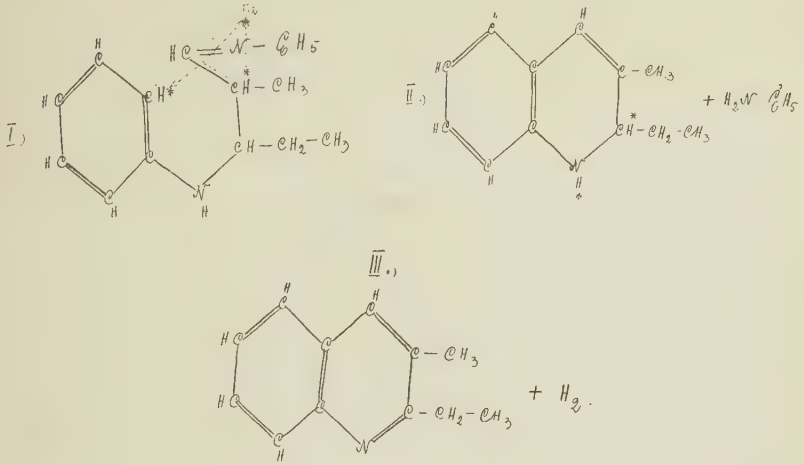
Durch die Untersuchungen von W. v. Miller und Plöchl[1]) ist festgestellt, dass nicht nur die monomolekularen Anhydroderivate der aliphatischen Aldehyde mit Anilinen, sondern auch die krystallisierten bimolekularen Anhydroverbindungen beim Erhitzen mit concentrierter Salzsäure Alkyl-Chinoline geben. Während die Derivate des Acetaldehyds Chinaldin selbst liefern, geben die höheren aliphatischen Aldehyde α- und β-Dialkylchinoline.

Nach der Vorschrift von Sender erhitzte ich die feste Base vom Schmelzpunkte 103° mit der dreifachen Menge concentrierter Salzsäure drei Stunden auf dem Wasserbad. Die salzsaure Lösung machte ich alkalisch und trieb hierauf das Chinolinderivat mit Wasserdampf über. Hiebei ging das bei der Bildung des Chinolinderivats aus der Base sich abspaltende Anilin ebenfalls mit über und ich erhielt in der Vorlage ein gelb gefärbtes Öl, das neben α-Aethyl- β-Methylchinolin Anilin enthielt; von letzterem trennte ich, indem ich das Öl in Salzsäure löste, das Anilin durch Diazotieren und Verkochen in Phenol überführte. Nach abermaligem Alkalischmachen trieb ich nun das freie α-Aethyl- β-Methylchinolin mit Wasserdampf über. Es sammelte sich in der Vorlage als nahezu farbloses Öl an, das ausgeäthert wurde. Nach dem Trocknen und Verdunsten der ätherischen Lösung blieben nadelförmige Krystallkrusten zurück, die aus Aether-Petrolaether umkrystallisiert schöne farblose, tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 56° bildeten. Diese sind mit der von Kugler[2]) dargestellten Base, dem α-Aethyl-, β-Methylchinolin identisch. Ihre alkoholische Lösung gab mit alkoholischer Pikrinsäure einen gelben, feinblättrigen Niederschlag, der aus heissem Alkohol umkrystallisiert orangegelbe Blättchen des Pikrats vom Schmelzpunkt 195° lieferte.

---

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XXIV. 1720 und XXV. — 2072.
2) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XVII — 1714.

Die Bildung des α-Aethyl- β-Methylchinolin wird nach folgenden Phasen vor sich gehen:



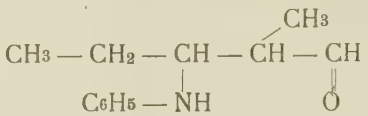
2. Die Sender'sche Base geht bei der Destillation in das Chinolinderivat über.

Während, wie A. Eibner fand, das Eckstein'sche Aethylidenanilin beim Destillieren unverändert bleibt, geht die ihm isomere Base vom Schmelzpunkt 85° bei der gleichen Behandlung in das Chinolinderivat über. Es schien mir interessant, zu ermitteln, wie sich die Sender'sche Base beim Destillieren verhalten würde. Ich erhielt hiebei ein bei 280° übergehendes hellgelbes Öl. Im Kolben blieb nahezu kein Rückstand zurück. Schüttelt man eine Probe des Öls mit Wasser gut durch und gibt hievon etwas in Chlorkalklösung, so erhält man die Runge'sche Anilinreaktion. Eine andere Probe gab in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Pikrinsäure einen hellgelben, feinblättrigen Niederschlag, der aus heissem Alkohol umkrystallisiert orangegelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 195° lieferte. Ich hatte also pikrinsaures α-Aethyl-β-Methylchinolin erhalten.

Das freie α-Aethyl- β-Methylchinolin stellte ich nun durch Lösen des Hauptteiles des Öls in verdünnter Salzsäure, Diazotieren, Verkochen und Destillation der mit Alkali frei gemachten Base mittels Wasserdampf dar. Das Destillat gab nach dem Ausaethern, Trennen des Wassers von der aetherischen Lösung im Scheidetrichter, Trocknen derselben und Abdestillieren des Aethers farblose, blättrige Krystalle vom Schmelzpunkt 56°; es hatte sich also tatsächlich bei der Destillation des festen Propylidenanilins unter Anilinabspaltung das α-Aethyl- β-Methylchinolin gebildet.

3. Verhalten der Sender'schen Base in verdünnter salzsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur.

[Versuch der Darstellung der Aldehydbase:



durch Hydrolyse der Base von Sender in verdünnter salzsaurer Lösung.]

Nachdem bei der Behandlung dieser Base mit Brom, beziehungsweise Stickstofftrioxyd und wässriger salpetriger Säure zwar das Auftreten der obigen Aldehydbase als Spaltungsprodukt durch die Bildung von Silberspiegeln nachgewiesen worden war, erschien es wünschenswert, diese Base in krystallisiertem Zustande zu erhalten. Zu diesem Zwecke versetzte ich die Sender'sche Base mit etwas mehr als der berechneten Menge Salzsäure und brachte das Salz durch Zusetzen von viel Wasser in Lösung. Durch Stehen dieser Lösung bei gewöhnlicher Temperatur hoffte ich die Aldehydbase zu erhalten. Nach vierzehn Tagen wurde die farblose Flüssigkeit mit Alkali versetzt. Es schied sich kein fester Körper aus, sondern eine milchige Trübung, die nach kurzem Stehen ein hellgelbes Öl absetzte, das mit Wasserdampf destilliert wurde; es blieb hiebei kein Rückstand. Das hellgelbe Öl in der Vorlage, das auf vorher beschriebene Weise behandelt und untersucht wurde, bestand aus Anilin und α-Aethyl- β-Methylchinolin. Es hatte also hier schon Chinaldisierung stattgefunden und ist damit konstatiert, was vorauszusehen war, dass eine sekundär-tertiäre sogenannte Schiff'sche Base leichter in das Chinolinderivat übergeht als eine bisekundäre.

4. Einwirkung von Benzaldehyd auf das bimolekulare Propylidenanilin.

A. Eibner und Bühlmann[1]) fanden, dass sowohl die Eckstein'sche Base als auch ihr Isomeres vom Schmelzpunkt 85° beim Kochen mit Benzaldehyd Benzylidenchinaldin neben Benzylanilin liefern. Es war mir interessant, zu untersuchen, wie sich die Sender'sche Base gegen Benzaldehyd verhalten würde. Nach den vorausgegangenen Versuchen war sicher zu erwarten, dass man das Chinolinderivat erhalten wird; fraglich war jedoch, ob die α-Aethylgruppe derselben mit Benzaldehyd reagieren würde oder nicht. Nach mehreren Vorversuchen verfuhr ich folgendermassen:

10 gr Base erhitzte ich mit 8 gr Benzaldehyd 1½ Stunden auf dem Sandbade. Da die Masse heftig spratzte und sich im Steigrohr an den kühleren Stellen Wassertröpfchen ansammelten, so nahm ich an, dass der

[1]) Lieb. Annalen 318. — 67.

Benzaldehyd mit der gebildeten Chinolinbase unter Wasseraustritt reagiert haben würde. In dem Kolben blieb nach dem Erkalten ein dickes, gelbes Öl zurück, das ich mit Wasserdampf destillierte. Das in die Vorlage übergegangene Öl bestand aus Benzaldehyd und Benzylanilin sowie einer Chinolinbase, während im Kolben ein zähes, braungelbes Öl zurückblieb, das bald zu einem braunen Harz erstarrte. Es färbte sich nach einigen Stunden malachitgrünähnlich. Dieses grüne Harz war unlöslich in Alkalien, löste sich in Salzsäure und Alkohol, am besten in Schwefelsäure und Alkohol mit braunroter Farbe. Die salzsaure Lösung des Harzes fällte ich mit Ammoniak; es fiel eine weisse, käsige, zum Teil verschmierte Masse aus, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen auf einen Tonteller gegeben nach dem Trocknen ein weissliches, sich an der Luft bald hellgrün färbendes, amorphes Pulver lieferte. Dasselbe ist wahrscheinlich ein der Leukobase des Malachitgrüns ähnlicher Körper, der wohl Benzylidendiaminotriphenylmethan enthält. Diaminotriphenylmethan entsteht nach O. Fischer[1]) aus Anilin und Benzaldehyd beim Erhitzen mit Chlorzink. Da nun schon beim Erhitzen der Base von Sender für sich das Chinolinderivat unter Anilinabspaltung entsteht, so können zwei Moleküle des frei gewordenen Anilins mit einem Molekül Benzaldehyd nach O. Fischer das Diaminotriphenylmethan und überschüssiger Benzaldehyd die Benzylidenverbindung davon liefern.

Nach Gerhart und Laurent[2]) entsteht ferner aus Benzaldehyd und Anilin zuerst Benzylidenanilin, das mit Benzaldehyd ebenfalls Diaminotriphenylmethan liefert. Ein krystallisierter Körper konnte trotz der mannigfachsten Versuche aus dem hellgrünen Pulver nicht erhalten werden; eine Probe mit Schwefelsäure erhitzt gab Benzaldehyd ab.

Die Destillation mit Wasserdampf gab jedoch hinreichenden Aufschluss über die Art der Einwirkung des Benzaldehyds auf die Sender'sche Base. Der Umstand, dass im Destillat mit Wasserdampf eine Chinolinbase sich vorfand, zeigte, dass nur α-Aethyl- β-Methylchinolin entstanden sein konnte. Beim Ausschütteln des Destillats mit Aether gingen die drei genannten Körper: Benzaldehyd, Benzylanilin und Chinolinbase in Lösung. Aus dieser konnte ich durch Zusatz von Salzsäure [1 : 1] ein salzsaures Salz ausfällen in Form von weissen Blättchen, die abfiltriert, mit Aether gewaschen und am Tonteller getrocknet wurden.

Nach dem Lösen in Wasser und Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure fällte Natriumnitritlösung einen feinkörnig krystallinischen, schwach gelb gefärbten Niederschlag aus, der nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen sehr deutlich die Liebermann'sche Reaktion gab und den Schmelzpunkt 58° hatte. Ich hoffte Benzylphenylnitrosamin erhalten zu haben. Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab:

---

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XII./II. 1693.

[2]) Lieb. Annal. 206 — 147.

0,1526 gr Substanz gaben 18,2 ccm N bei 21° C und 725 mm Barometerstand = 13,20 % N.

Der Stickstoffgehalt für das Benzylphenylnitrosamin berechnet sich zu 12,93 %, dem der gefundene 13,20 % ziemlich entspricht.

Es war also in der Tat bei der Destillation der Sender'schen Base mit Benzaldehyd Benzylanilin gebildet worden.

Das salzsaure Filtrat vom Benzylaminsalze trennte ich vom Aether, der den Benzaldehyd gelöst hatte im Scheidetrichter, versetzte es zum Freimachen der Chinolinbase mit Alkali und trieb sie dann mit Wasserdampf über. Das erhaltene Destillat ätherte ich aus, trennte die ätherische Lösung vom Wasser im Scheidetrichter, trocknete mit Pottasche und destillierte den grössten Teil des Aethers ab. Den Rest stellte ich zum Verdunsten; hiebei erhielt ich farblose, zu einem Klumpen vereinigte Blättchen, die den Schmelzpunkt 56° zeigten. Ich hatte also in der Tat das α-Aethyl- β-Methylchinolin, die sogenannte Kugler'sche Base erhalten. Es hatte sich also das feste Propylidenanilin beim Erhitzen mit Benzaldehyd unter Anilinabspaltung in das α-Aethyl- β-Methylchinolin unter Freiwerden von Wasserstoff verwandelt. Das entstandene Anilin bildete mit Benzaldehyd zuerst Benzylidenanilin, das der freiwerdende Wasserstoff zu Benzylanilin[1]) reduzierte.

Die Reaktion der Base von Sender unterscheidet sich also von den analogen der Eckstein'schen und Eibner'schen Basen dadurch, dass in ersterem Falle nur die der Sender'schen Base entsprechende Chinaldinbase entsteht, nicht aber deren Benzylidenverbindung.

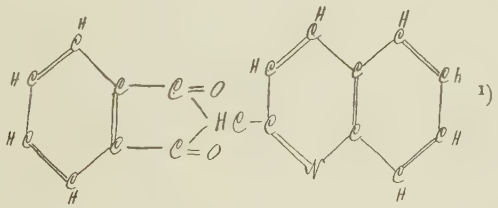
Daraus geht hervor, dass die Aethylgruppe des α-Aethyl- β-Methylchinolins nicht im Stande ist, ohne Condensationsmittel mit Benzaldehyd zu reagieren.

---

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XI. — 1760.

Versuche, aus dem α-Aethyl- β-Methylchinolin mit Phtalsäure-Anhydrid ein Chinophtalon zu erhalten.

Nach A. Eibner bildet sich Chinophtalon aus Chinaldin und Phtalsäureanhydrid in der Weise, dass ein Sauerstoff des Phtalsäureanhydrids mit zwei Wasserstoffatomen der Methylgruppe des Chinaldins unter Wasserabspaltung reagiert. Durch inzwischen fortgesetzte Versuche ergab sich, dass das Chinophtalon entgegen der ursprünglichen Annahme die symmetrische Constitution besitzt:



[1])

Ich versuchte nun, aus dem α-Aethyl- β-Methylchinolin ebenfalls ein Phtalon zu erhalten; es konnte, da die in β-Stellung befindliche Methylgruppe erfahrungsgemäss nicht mit Aldehyden und Phtalsäureanhydrid reagiert, nur eventuell die α-Aethylgruppe in Reaktion treten. Doch dürfte man nach dem Ausfall der Reaktion der Sender'schen Base mit Benzaldehyd, wobei sich zeigte, dass die α-Aethylgruppe nicht auf diesen einwirkte, Zweifel legen, dass ein Phtalon entstehen würde.

Ich setzte den Versuch in der Weise an, dass ich 10 gr α-Aethyl-β-Methylchinolin mit 15 gr Phtalsäureanhydrid zusammen pulverte und das Gemisch in einem Porzellantiegel mit aufgesetztem Steigrohr und eingesetztem Thermometer im Paraffinbade drei Stunden auf 200° C. erhitzte. Eine Probe der erhaltenen schmutzig-gelbbraunen Schmelze gab mit Alkohol angerieben mit Natriumalkoholat keine Reaktion auf Phtalon. Ich erhitzte nun weitere drei Stunden auf 230°—245°; es trat kein Wasseraustritt auf und ich erhielt auch diesmal nach dem Erkalten nicht die Phtalonreaktion. Nun gab ich zur Schmelze Phosphorpentoxyd und erhitzte abermals drei Stunden auf 230°; da auch jetzt kein Wasseraustritt erfolgte, steigerte ich die Temperatur auf 260°—275°; hiebei trat allerdings schwache Wasserabscheidung in Form von Tröpfchen im Steigrohr auf. Nach dem Erkalten wurde die dunkel-schwarzbraune Schmelze zur Entfernung unver-

[1]) Privatmitteilung des Herrn Dr. A. Eibner.

änderten Phtalsäureanhydrids mit Natronlauge ausgekocht. Es hinterblieb kein fester Körper, sondern ein rotbraunes, dickes Öl, das mit Aether ausgeschüttelt wurde. Nach dem Trocknen der aetherischen Lösung und Verdunsten des Aethers erhielt ich eine braunrote Harzschmiere, die sich leicht in Chloroform löste, ebenso bei gelindem Erwärmen in Alkohol. Mit Natriumalkoholat erhielt ich die Phtalonreaktion [roten Niederschlag] nicht.

Die Harzschmiere löste sich fast vollständig in Salzsäure [1 : 1]; aus dieser Lösung erhielt ich nach dem Alkalischmachen, Destillieren mit Wasserdampf und Reinigen durch Umkrystallisieren aus Benzol und Petroläther $2^1/_2$ gr unverändertes α-Aethyl- β-Methylchinolin vom Schmelzpunkte 56° zurück.

Trotz dieses Misserfolges setzte ich einen weiteren Versuch unter den gleichen Bedingungen wie das erste Mal an; nur gab ich diesmal frisch geschmolzenes Chlorzink zu. Ich beobachtete hiebei die gleichen Erscheinungen wie vorher und erhielt ebenfalls einen schmutzig-braunen Rückstand, der nach dem Reinigen unveränderte Chinolinbase gab.

Es hatte demnach, wie vermutet worden war, das α-Aethyl- β-Methylchinolin mit Phtalsäureanhydrid unter Bildung eines Phtalons nicht reagiert.

Anhang:

Über Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Lepidin.

Auf Anregung des Herrn Dr. Eibner untersuchte ich noch, in welcher Weise eine zum Stickstoff des Chinolins in γ-Stellung befindliche Methylgruppe reagiert. Ich verwendete hiezu das γ-Methylchinolin oder Lepidin. Ich erhitzte 15 gr Phtalsäureanhydrid in einem Porzellantiegel mit aufgesetztem Steigrohr [Thermometer im Tiegel] im Paraffinbad auf 130°—140°; hierauf gab ich tropfenweise durch das Steigrohr 10 gr Lepidin während 15 Minuten zu. Das Gemenge erhitzte ich sodann im Paraffinbade drei Stunden auf 200°. Die nach dem Erkalten erhaltene zähe, schwarze, pechartige Masse, die sich leicht in Alkohol zu einer rotbraunen Flüssigkeit löste, zeigte mit Natriumalkoholat keine Phtalonreaktion. Den Hauptteil der Masse behandelte ich mit concentrierter Schwefelsäure, worin das Pech sich mit carminroter Farbe löste. Diese Lösung schied beim Eingiessen in Wasser braunrote Flocken ab, die filtriert, gewaschen und getrocknet ein braunrotes, amorphes Pulver lieferten. Dasselbe gibt in rauchende Schwefelsäure eingetragen eine schmutzigschwarzgraue Lösung. Versuche, das Reaktionsprodukt von Lepidin und Phtalsäureanhydrid auch in krystallisierter Form zu erhalten, scheiterten.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, dass, während α-Methylchinolin [Chinaldin] mit Phtalsäureanhydrid einen prächtigen gelben Körper, das Chinophtalon, liefert, das γ-Methylchinolin [Lepidin] unter den gleichen Bedingungen in ganz anderer Weise auf Phtalsäureanhydrid einwirkt.

Die mir zur Verfügung stehende Zeit erlaubte es nicht, diese Reaktion genauer zu studieren und ich begnügte mich damit, den schon anderweitig constatierten Unterschied zwischen α-Methyl und γ-Methyl im Chinolinkerne auch in Bezug auf die Reaktion der betreffenden homologen Basen mit Phtalsäureanhydrid constatiert zu haben.

Anhang.

Versuch, aus Propylaldehyd und Anilin eine Diphenaminverbindung zu erhalten.

Nach der Angabe von Schiff[1]) reagiert Acetaldehyd auf Anilin in doppelter Weise. Einmal bildet sich Aethylidenanilin und andererseits eine Base, die auf einen Aldehydrest zwei Anilinoreste enthält. A. Eibner[2]) stellte zum ersten Male dieses »Aethylidendiphenamin« in krystallisiertem Zustand dar und ermittelte die Bedingungen, unter denen sich solche Diphenaminverbindungen bilden. Es vermögen hiernach neben substituierten Aldehyden, wie Chloral, der Formaldehyd, Acetaldehyd, dann auch der Isobutylaldehyd solche Diamine zu bilden. Die höheren aliphatischen Aldehyde und die aromatischen Aldehyde sind dagegen nicht befähigt, Diphenaminverbindungen zu liefern.

Es war mir von Interesse, das entsprechende Verhalten des Propylaldehyds zu studieren.

Wässrige Anilinlösung versetzte ich mit Propylaldehyd im Verhältnis 2 : 1 und schüttelte die farblose, wässrige Lösung drei Stunden an der Maschine. Nach einiger Zeit setzte sich ein dickes gelbes Öl ab, das einen eigenartigen Geruch hatte. Nachdem das überstehende Wasser von dem Öle abgegossen war, wusch ich letzteres öfter mit Wasser und löste es dann in Aether. Die aetherische Lösung hinterliess nach dem Trennen vom Waschwasser, Trocknen mit Pottasche, vorsichtigem Abdestillieren des grössten Teils Lösungsäthers nach dem Stehen über Aetzkalk im Vacuum ein hellgelbes, dickflüssiges Öl. Es ergaben zwei mit demselben ausgeführte Stickstoffbestimmungen nach Dumas:

I. 0,4077 gr Substanz gaben 45,8 ccm N bei 23° C und 721 mm Barometerstand = 11,99 % N;

II. 0,1721 gr Substanz gaben 19,2 ccm N bei 22° C und 713 mm Barometerstand = 11,84 % N.

Der Theorie nach müssten 12,38 % Stickstoff vorhanden sein.

---

[1]) Lieb. Annal. Suppl. III. 343.

[2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XXX. 1444.

Da die Stickstoffbestimmungen nur annähernd stimmten, führte ich, um mich zu überzeugen, ob ich die Diphenaminverbindung tatsächlich erhalten habe, eine Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung aus:

0,3704 gr Substanz gaben 0,2692 gr Wasser und 1,0788 gr Kohlendioxyd, was

0,0299 gr Wasserstoff = 8,07 % und
0,2942 gr Kohlenstoff = 79,42 % entspricht.

Ein Vergleich zwischen den berechneten und gefundenen Werten ergab:

Berechnet:	N = 12,38 %;	gefunden:	N = 11,99 % [11,84 %]
	C = 79,64 %;		C = 79,42 %
	H = 7,96 %;		H = 8,07 %.

Die Analyse macht also die Bildung einer Diphenaminverbindung sehr wahrscheinlich; leider konnte ich dieselbe nicht in krystallisierte Form bringen. Es ist bekanntlich Tatsache, dass die Diphenaminverbindungen der nicht substituierten aliphatischen Aldehyde, mit Ausnahme derjenigen des Formaldehyds, sehr schwer in krystallisiertem Zustand zu erhalten sind.

München, den 13. Juli 1903.

MAX AMANN.